

502/052

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
14 août 2003 (14.08.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/066928 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C23C 14/34, G02F 1/15, C04B 35/00, C23C 14/08

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR03/00340

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Date de dépôt international : 4 février 2003 (04.02.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/01528 6 février 2002 (06.02.2002) FR

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18 avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FANTON, Xavier [FR/FR]; 38, BLD Floquet, F-93600 Aulnay Sous Bois (FR). GIRON, Jean-Christophe [FR/DE]; Vaalser Strasse 136, F-52074 Aachen (DE).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.



WO 03/066928 A1

(54) Title: NON-STOICHIOMETRIC NIOX CERAMIC TARGET

(54) Titre : CIBLE CÉRAMIQUE NiOx NON STOÉCHIOMÉTRIQUE

(57) Abstract: The invention relates to an essentially ceramic target with a cathodic sputtering device, such as a sputtering magnetron. Said target comprises mostly nickel oxide, said nickel oxide NiOx being oxygen deficient in relation to the stoichiometric composition.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une cible essentiellement en céramique de dispositif de pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique, ladite cible comprenant majoritairement de l'oxyde de nickel, l'oxyde de nickel NiOx étant déficient en oxygène par rapport à la composition stoechiométrique.

## CIBLE CERAMIQUE NiO<sub>x</sub> NON STOECHIOMETRIQUE

La présente invention est relative à une cible essentiellement en céramique  
5 destinée à être utilisée pour le dépôt de films, au sein d'un dispositif de pulvérisation cathodique, notamment assistée par un champ magnétique ainsi que l'utilisation de cette cible.

Elle vise plus précisément une cible céramique en nickel ainsi qu'un procédé de dépôt de couches ou films d'oxyde de nickel ou d'alliages d'oxyde de  
10 nickel à partir de cette cible par pulvérisation magnétron en mode DC ou pulsé.

Les films d'oxyde de nickel sont couramment employés dans plusieurs types applications. Ainsi par exemple, on les rencontre dans des dispositifs électrochromes, dans des dispositifs photovoltaïques (US 4.892.594, US 5.614.727) ou dans des dispositifs d'enregistrement (JP 02056747).

15 Ces films d'oxyde de nickel, de façon connue, sont déposés sur un substrat par sol-gel à partir de précurseurs adaptés, ou par électro-déposition à partir de solutions aqueuses de sels de nickel.

20 Lorsque les films d'oxyde de nickel sont incorporés dans des dispositifs électrochromes du type tout-solide, un mode est de les déposer par pulvérisation magnétron réactive. L'ensemble des couches minces est alors déposé par pulvérisation magnétron réactive sans rupture de procédé.

25 Lorsque ces films d'oxyde de nickel sont utilisés au sein de dispositifs électrochromes en tant que matériau à coloration anodique, on sait que les caractéristiques électriques et lumineuses de ces films dépendent fortement de leur stoechiométrie et il est souhaitable de la contrôler finement afin d'optimiser la fonctionnalité du dispositif complet : le contraste, les propriétés optiques à l'état décoloré et à l'état coloré dépendent des caractéristiques de la couche d'oxyde de nickel.

30 Dans les dispositifs électrochromes connus, les films d'oxyde de nickel sont déposés par pulvérisation réactive à partir d'une cible métallique de nickel dans une atmosphère d'argon et d'oxygène ou d'argon, d'oxygène et d'hydrogène.

Dans ce mode d'élaboration, il se produit un phénomène d'hystéresis avec une discontinuité de la vitesse de dépôt et de la tension ou du courant de la décharge en fonction de la proportion d'oxygène dans la chambre. Lorsque la

quantité d'oxygène est faible, le film est absorbant et de caractère métallique. Le basculement dans le mode oxyde se produit au-delà d'une quantité d'oxygène donnée qui dépend des caractéristiques opératoires (pression de travail, puissance surfacique...). Lorsque des films d'oxyde de nickel sont déposés par 5 pulvérisation magnétron réactive à partir de cibles de nickel métalliques, les films sont suroxydés par rapport au composé stœchiométrique. Le degré d'oxydation de certains Ni est alors plus élevé (Ni III au lieu de Ni II) et le film est brun. Le dépôt par pulvérisation magnétron réactive à partir de cibles métalliques ne permet pas un contrôle aisément de la stœchiométrie du film déposé.

10 Une première méthode permettant de contrôler la stœchiométrie des films déposés a été développée, celle-ci consiste à déposer les films à partir de cibles frittées d'oxyde de nickel en NiO. Or dans ce type de technologie, les cibles sont isolantes et l'emploi du mode radio fréquence ou « RF » est nécessaire, la vitesse de dépôt est alors beaucoup plus lente qu'en mode DC et le procédé n'est pas 15 extrapolable sur une ligne de dépôt industrielle.

La présente invention vise donc à pallier les inconvénients des cibles utilisés dans les procédés précédents en proposant une cible céramique d'oxyde de nickel autorisant un mode de dépôt industriel de films d'oxyde de nickel ou d'alliages d'oxyde de nickel par pulvérisation magnétron en mode DC ou en mode 20 pulsé (jusqu'à environ 400 kHz, préférentiellement 5 à 100 kHz) qui soit stable et qui permette de contrôler la stœchiométrie des films déposés.

25 A cet effet, la présente invention a ainsi pour objet une cible essentiellement en céramique de dispositif de pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique, ladite cible comprenant majoritairement de l'oxyde de nickel, caractérisée en ce que l'oxyde de nickel  $\text{NiO}_x$  est déficient en oxygène par rapport à la composition stœchiométrique.

Grâce à ces dispositions, le phénomène d'hystérisis ne se produit pas et le contrôle des caractéristiques du film est aisément.

30 Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- le facteur x est strictement inférieur à 1,

- la déficience tœchiométrique provient de la composition du mélange intime formé par des poudres d'oxyde de nickel et des poudres de nickel,
- la cible comporte une résistivité électrique inférieure à 10 ohm.cm et de préférence inférieure à 1 ohm.cm, et de manière encore plus préférentielle inférieure à 0.1 ohm.cm.
- 5 - l'oxyde de nickel est allié à un élément minoritaire,
- un élément est dit minoritaire lorsque le pourcentage atomique de l'élément en question est inférieur à 50 %, et de préférence inférieur à 30 %, et encore de façon encore plus préférentielle inférieur à 20 %, calculé par rapport au nickel.
- l'élément minoritaire est un matériau dont l'oxyde est un matériau électroactif à coloration anodique,
- l'élément minoritaire est choisi parmi Co, Ir, Ru, Rh, ou un mélange de 10 ces éléments.
- l'élément minoritaire est choisi parmi les éléments appartenant à la première colonne du tableau périodique,
- l'élément minoritaire est choisi parmi H, Li, K, Na, ou un mélange de ces 15 éléments,
- l'élément minoritaire est un matériau dont l'oxyde est un matériau électroactif à coloration cathodique,
- l'élément minoritaire est choisi parmi Mo, W, Re, Sn, In, Bi, ou un 20 mélange de ces éléments,
- l'élément minoritaire est un métal ou un alcalino-terreux ou un semi-conducteur, dont l'oxyde hydraté ou hydroxylé est conducteur 25 protonique,
- l'élément minoritaire est choisi parmi Ta, Zn, Zr, Al, Si, Sb, U, Be, Mg, Ca, V, Y ou un mélange de ces éléments.

Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci vise également un procédé de 30 fabrication d'une couche mince à base d'oxyde de nickel par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique à partir d'une cible céramique telle que précédemment décrite.

Selon encore un autre aspect de l'invention, celle-ci vise également une utilisation du procédé précédent pour l'élaboration d'un matériau électrochrome à

coloration anodique en couche mince à base d'oxyde de nickel.

Selon encore un autre aspect de l'invention, celle-ci vise également un dispositif électrochimique comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche 5 électrochimiquement active susceptibles d'insérer réversiblement et simultanément des ions du type  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $OH^-$ , et des électrons, ladite couche électrochimiquement active est à base d'oxyde de nickel obtenue par le procédé précédent et/ou à partir d'une cible telle que visée ci-dessus.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours 10 de la description suivante de plusieurs de ses formes de réalisation, données à titre d'exemple non limitatif. Sur les figures :

- la figure 1 est une courbe d'hystérésis obtenue avec une cible de nickel métallique ;
- la figure 2 est une courbe de réponse caractéristique d'une cible selon 15 l'invention.

Selon un mode préféré d'élaboration des cibles céramiques objet de l'invention, celles-ci sont réalisées par pulvérisation (ou « spray coating ») en atmosphère neutre appauvrie en oxygène ou en atmosphère réductrice de poudres céramiques d'oxydes de nickel sur un support métallique (cuivre...).

20 Selon un autre mode de réalisation, les cibles céramiques sont réalisées par co-pulvérisation de cibles d'oxyde de nickel et de nickel métallique sur un support métallique en atmosphère neutre ou en atmosphère réductrice ou en atmosphère appauvrie en oxygène.

Selon encore un autre mode de réalisation, ces cibles céramiques sont 25 obtenues en mélangeant intimement de la poudre d'oxyde de nickel et de la poudre de nickel métallique dans une proportion qui varie entre 70/30 et 95/5, préférentiellement entre 80/20 et 90/10 et qui vaut plus préférentiellement 85/15.

Le mélange de poudres d'oxydes de nickel ou d'oxydes de nickel et de nickel est pulvérisé par « spray coating » sur un support métallique en atmosphère 30 neutre ou en atmosphère réductrice ou en atmosphère appauvrie en oxygène. Les poudres d'oxyde de nickel peuvent être de l'oxyde de nickel 'vert' ou de l'oxyde de nickel 'noir'. On peut aussi procéder par frittage d'un mélange de poudre réduite, voire d'un mélange intime d'oxyde de nickel et de nickel, on peut aussi procéder par mélange intime de poudres d'oxydes de nickel 'vert' et 'noir'.

Enfin selon encore un autre mode de réalisation des cibles en céramique objet de l'invention, on associe à l'élément majoritaire formé d'oxyde de nickel et/ou de nickel, un élément minoritaire.

5 Au sens de l'invention, un élément est dit minoritaire lorsque le pourcentage atomique de l'élément en question est inférieur à 50 %, et de préférence inférieur à 30 %, et encore de façon encore plus préférentielle inférieur à 20 %, calculé par rapport au nickel.

10 Cet élément minoritaire peut être choisi soit parmi ceux dont l'oxyde est un matériau électroactif à coloration anodique, tel que par exemple du Co, Ir, Ru, Rh ; soit parmi ceux qui appartiennent à la première colonne du tableau périodique (par exemple H, Li, K, Na). Cet élément minoritaire peut être utilisé seul ou en mélange.

15 Selon une autre variante, l'élément minoritaire est un matériau dont l'oxyde est un matériau électroactif à coloration cathodique, et dans ce cas l'élément minoritaire est choisi parmi Mo, W, Re, Sn, In, Bi, ou un mélange de ces éléments.

20 Selon encore une autre variante, l'élément minoritaire est un métal ou un alcalino-terreux ou un semi-conducteur, dont l'oxyde hydraté ou hydroxylé est conducteur protonique, et dans ce cas, l'élément minoritaire est choisi parmi Ta, Zn, Zr, Al, Si, Sb, U, Be, Mg, Ca, V, Y ou un mélange de ces éléments.

25 Quel que soit le mode de réalisation utilisé, l'oxyde de nickel  $\text{NiO}_x$  est déficient en oxygène selon un facteur  $x$  par rapport à la composition stœchiométrique en  $\text{NiO}$ , et  $x$  est strictement inférieur à 1 et la cible céramique présente une résistivité électrique, à température ambiante, qui est inférieure à 10 ohm.cm et préférentiellement inférieure à 1 ohm.cm, et de manière encore plus préférentielle inférieure à 0.1 ohm.cm.

Au sens de l'invention, la sous stœchiométrie est calculée par rapport au composé  $\text{NiO}$ .

30 Ces cibles céramiques peuvent être des cibles planaires, des cibles rotatives, ou des cibles planaires utilisées en mode « twin-mag »™ .

La sous-stœchiométrie en oxygène procure une conductivité électrique suffisante autorisant une alimentation desdites cibles en mode DC ou pulsé. La conductivité électrique est assurée par la présence de lacunes d'oxygène ou par un mélange intime entre de l'oxyde de nickel et du nickel métallique. La déficience

stœchiométrique peut aussi provenir de la composition du mélange intime formé par des poudres d'oxydes de nickel et des poudres de nickel.

A partir de ces cibles céramiques d'oxyde de nickel, il est possible de déposer sur des substrats, notamment de type verrier, des films ou couches 5 minces d'oxyde de nickel.

On procède de la manière suivante :

Une cible céramique  $\text{NiO}_x$ , objet de l'invention, est montée sur un bâti de pulvérisation magnétron. La pulvérisation est préférablement réalisée avec comme gaz plasmagène de l'argon, de l'azote, de l'oxygène, un mélange d'argon et 10 d'oxygène, un mélange d'argon, d'oxygène et d'hydrogène, un mélange d'oxygène et d'hydrogène, un mélange d'azote et d'oxygène ou un mélange d'azote, d'oxygène et d'hydrogène, ou encore en mélange avec ces derniers des gaz rares.

Selon la proportion d'oxygène par rapport à l'argon, la stœchiométrie du film 15 déposé est modifiée et sa transmission lumineuse également. Un mélange préférentiel de gaz pour déposer un film d'oxyde de nickel stœchiométrique contient 60-99 % par volume d'argon et 40-1 % par volume d'oxygène. La pression totale de gaz dans l'enceinte peut être comprise entre  $2 \times 10^{-3}$  mbar et  $50 \times 10^{-3}$  mbar.

20 Pour les applications electrochromes, le substrat sur lequel est déposé le film d'oxyde de nickel peut être un verre recouvert d'un matériau conducteur comme un oxyde transparent conducteur (OTC) ou un métal, un film plastique recouvert d'un oxyde transparent conducteur. L'OTC peut être de l'oxyde d'indium dopé à l'étain, communément appelée ITO, ou de l'oxyde d'étain dopé au fluor.

25 Dans le cas d'un verre recouvert d'un OTC une sous-couche peut être déposée entre le verre et l'OTC. La sous-couche sert de couche anti-couleur et elle est aussi une barrière à la migration des ions alcalins. Il s'agit par exemple d'une couche d'oxyde de silicium, d'une couche d'oxycarbure de silicium ou d'une couche d'oxyde de silicium nitruré ou d'une couche de nitrule de silicium ou 30 encore d'oxyde d'Yttrium. Par la suite les autres couches composant un empilement electrochrome seront déposées par pulvérisation magnétron réactive. On peut ainsi réaliser des empilements du type Verre/ $\text{SiO}_2$ /ITO/ $\text{NiO}_x$ /Electrolyte/ $\text{WO}_3$ /ITO. L'électrolyte a pour propriété d'être un milieu ayant une conductivité ionique élevée mais d'être un isolant électronique.

Ce peut être de l'oxyde de tantale, de l'oxyde de silicium ou un oxynitrule de silicium ou un nitrule de silicium, un bicouche de matériaux électrolytes comme de l'oxyde de tungstène et de l'oxyde de tantale ou de l'oxyde de titane ou de l'oxyde de tantale, ou tous autres composés ayant ces propriétés. Au titre de l'invention on 5 peut aussi considérer comme substrat tout substrat sur lequel aura été auparavant déposé un empilement de couches afin de réaliser un dispositif électrochrome. Ainsi l'empilement de couches peut être Verre/SiO<sub>2</sub>/ITO/WO<sub>3</sub>/Electrolyte/NiO<sub>x</sub>/ITO.

On donnera ci-après deux exemples de cibles, l'une (exemple 1) étant une cible métallique d'oxyde de nickel selon l'art antérieur, l'autre (exemple 2) étant 10 une cible céramique à base d'oxyde de nickel sous stœchiométrique (selon l'invention)

Exemple 1.

15 Une cible métallique de nickel de dimensions 90 mm x 210 mm a été montée sur un bâti de pulvérisation magnétron. Le substrat est un verre recouvert d'un bicouche SiO<sub>2</sub>/ITO de résistance par carré environ 15 ohms. Sa transmission lumineuse (moyenne intégrée dans le domaine des longueurs d'onde visibles) est supérieure à 85 %.

20 La cible est alimentée en mode DC sous une pression de  $40 \times 10^{-3}$  mbar. Le gaz plasmagène est un mélange d'argon et d'oxygène contenant 3.5 % d'oxygène en volume. Une quantité plus faible d'oxygène fait basculer le dépôt du mode oxyde dans le mode métallique. Ce comportement est caractéristique du fonctionnement des cibles métalliques lors d'une pulvérisation réactive. Un film 25 d'oxyde de nickel d'épaisseur 100 nm est déposé sur le substrat. Sa transmission lumineuse est égale à 63 %. (tableau 1)

Exemple 2.

30 Une cible planaire céramique d'oxyde de nickel de dimensions 90 mm x 210 mm a été montée sur un bâti de pulvérisation magnétron. Des films ont été déposés sur un verre recouvert d'un bicouche SiO<sub>2</sub>/ITO.

La cible est alimentée en mode DC sous une pression de  $40 \times 10^{-3}$  mbar. Le gaz plasmagène est un mélange d'argon et d'oxygène dans une proportion qui

varie entre 1% d'oxygène en volume et 4 %. Le procédé est stable quelle que soit la quantité d'oxygène. Le tableau 1 indique les caractéristiques des films après dépôt.

Cible	Quantité d'oxygène dans le gaz plasmagène (vol. %)	Epaisseur (nm)	T <sub>L</sub> (%)
Ni (exemple 1)	3.4	100	63
NiO <sub>x</sub> (exemple 2)	1.0	110	72
NiO <sub>x</sub> (exemple 2)	2.1	90	64
NiO <sub>x</sub> (exemple 2)	3.2	80	61

5

Tableau 1.

L'utilisation de la cible céramique NiO<sub>x</sub> permet de contrôler les caractéristiques du film déposé, et en particulier sa transmission lumineuse. Le dépôt a été réalisé en mode DC et de façon stable. De plus par rapport à une cible métallique traditionnelle, le ferromagnétisme de la cible est fortement réduit.

10 A partir de la figure 1, on suit la tension de la cible de nickel métallique en fonction de la concentration en oxygène dans l'enceinte. On remarque qu'à des faibles concentrations en oxygène, la tension est élevée et le film déposé présente 15 un caractère métallique. Aux concentrations d'oxygène élevées, la tension est faible et le film est de type oxydé. La transition entre les deux régimes se fait de manière brutale, avec un phénomène d'hystéresis

Sur la figure 2, on suit la tension de la cathode de la cible selon l'invention 20 en fonction de la concentration en oxygène dans l'enceinte, la courbe ne présente aucune transition notable et les propriétés du film déposé évoluent de façon continue en fonction de la quantité d'oxygène, permettant ainsi de piloter, avec une meilleure stabilité le processus, tout en garantissant un contrôle optimum des propriétés des films. Cette cible permet de réaliser des dispositifs électrochimiques qui font partie de vitrages électrochromes, notamment pour 25 bâtiment ou moyens de locomotion du type train, avion, voiture, qui font partie d'écrans de visualisation, ou qui font partie de miroirs électrochromes.

## REVENDICATIONS

1. Cible essentiellement en céramique de dispositif de pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique, ladite cible comprenant 5 majoritairement de l'oxyde de nickel  $\text{NiO}_x$ , **caractérisée en ce que** l'oxyde de nickel est déficient en oxygène par rapport à la composition stœchiométrique.
2. Cible selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la déficience stœchiométrique provient de la composition du mélange intime formé par des poudres d'oxyde de nickel et des poudres de nickel.
- 10 3. Cible selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que**  $x$  est strictement inférieur à 1.
4. Cible selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** la cible comporte une résistivité électrique inférieure à 10 ohm.cm et de préférence inférieure à 1 ohm.cm, et de manière plus préférentielle inférieure à 0.1 ohm.cm.
- 15 5. Cible selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** l'oxyde de nickel est allié à un élément minoritaire.
6. Cible selon la revendication 5, caractérisé en ce que le pourcentage atomique de l'élément minoritaire est inférieur à 50 %, de préférence inférieur à 30 %, et encore de façon encore plus préférentielle inférieur à 20 %, calculé par 20 rapport au nickel.
7. Cible selon l'une des revendications 5 ou 6, **caractérisée en ce que** l'élément minoritaire est un matériau dont l'oxyde est un matériau électroactif à coloration anodique.
8. Cible selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** l'élément 25 minoritaire est choisi parmi Co, Ir, Ru, Rh,
9. Cible selon la revendication 5 ou 6, **caractérisée en ce que** l'élément minoritaire est un matériau dont l'oxyde est un matériau électroactif à coloration cathodique.
10. Cible selon la revendication 9, **caractérisée en ce que** l'élément 30 minoritaire est choisi parmi Mo, W, Re, Sn, In, Bi, ou un mélange de ces éléments.
11. Cible selon la revendication 5 ou 6, **caractérisée en ce que** l'élément minoritaire est choisi parmi les éléments appartenant à la première colonne du tableau périodique.
12. Cible selon la revendication 11, **caractérisée en ce que** l'élément

minoritaire est choisi parmi H, Li, K, Na.

13. Cible selon la revendication 5 ou 6, **caractérisée en ce que** l'élément minoritaire est un métal ou un alcalino-terreux ou un semi-conducteur, dont l'oxyde hydraté ou hydroxylé est conducteur protonique.

5 14. Cible selon la revendication 13, **caractérisée en ce que** l'élément minoritaire est choisi parmi Ta, Zn, Zr, Al, Si, Sb, U, Be, Mg, Ca, V, Y ou un mélange de ces éléments.

15. Procédé de fabrication d'une couche mince à base d'oxyde de nickel par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique **caractérisé en ce qu'il** 10 utilise une cible céramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

16. Utilisation du procédé selon la revendication 15 pour élaborer un matériau électrochrome à coloration anodique en couche mince à base d'oxyde de nickel.

17. Dispositif électrochimique comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche électrochimiquement active susceptibles d'insérer réversiblement et simultanément des ions du type  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $OH^-$ , et des électrons, **caractérisé en ce que** ladite couche électrochimiquement active est à base d'oxyde de nickel obtenue par le procédé selon la revendication 15 et/ou à partir d'une cible selon l'une des revendications 1 à 14.

20 18. Dispositif électrochimique comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche électrochimiquement active susceptibles d'insérer réversiblement et simultanément des ions du type  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $OH^-$ , et des électrons, **caractérisé en ce que** ladite couche électrochimiquement active est à base d'oxyde de nickel, ladite 25 couche étant alliée à un élément minoritaire constituée en un matériau dont l'oxyde est un matériau électroactif à coloration anodique, notamment choisi parmi Co, Ir, Ru, Rh ou un mélange de ces éléments, ladite couche étant obtenue à partir d'une cible selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

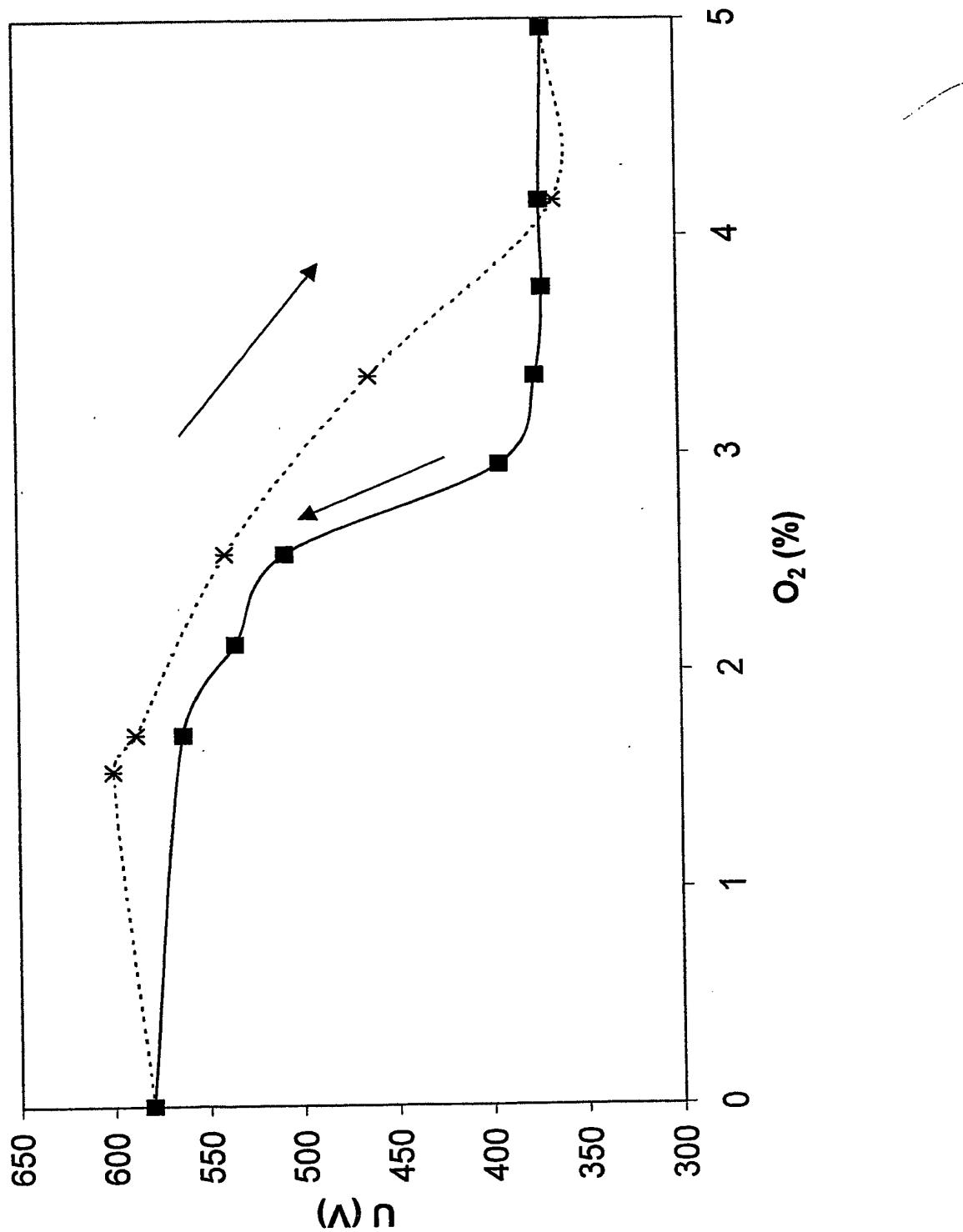
19. Dispositif électrochimique comportant au moins un substrat porteur muni 30 d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche électrochimiquement active susceptibles d'insérer réversiblement et simultanément des ions du type  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $OH^-$ , et des électrons, **caractérisé en ce que** ladite couche électrochimiquement active est à base d'oxyde de nickel, ladite couche étant alliée à un élément minoritaire constituée en un matériau dont

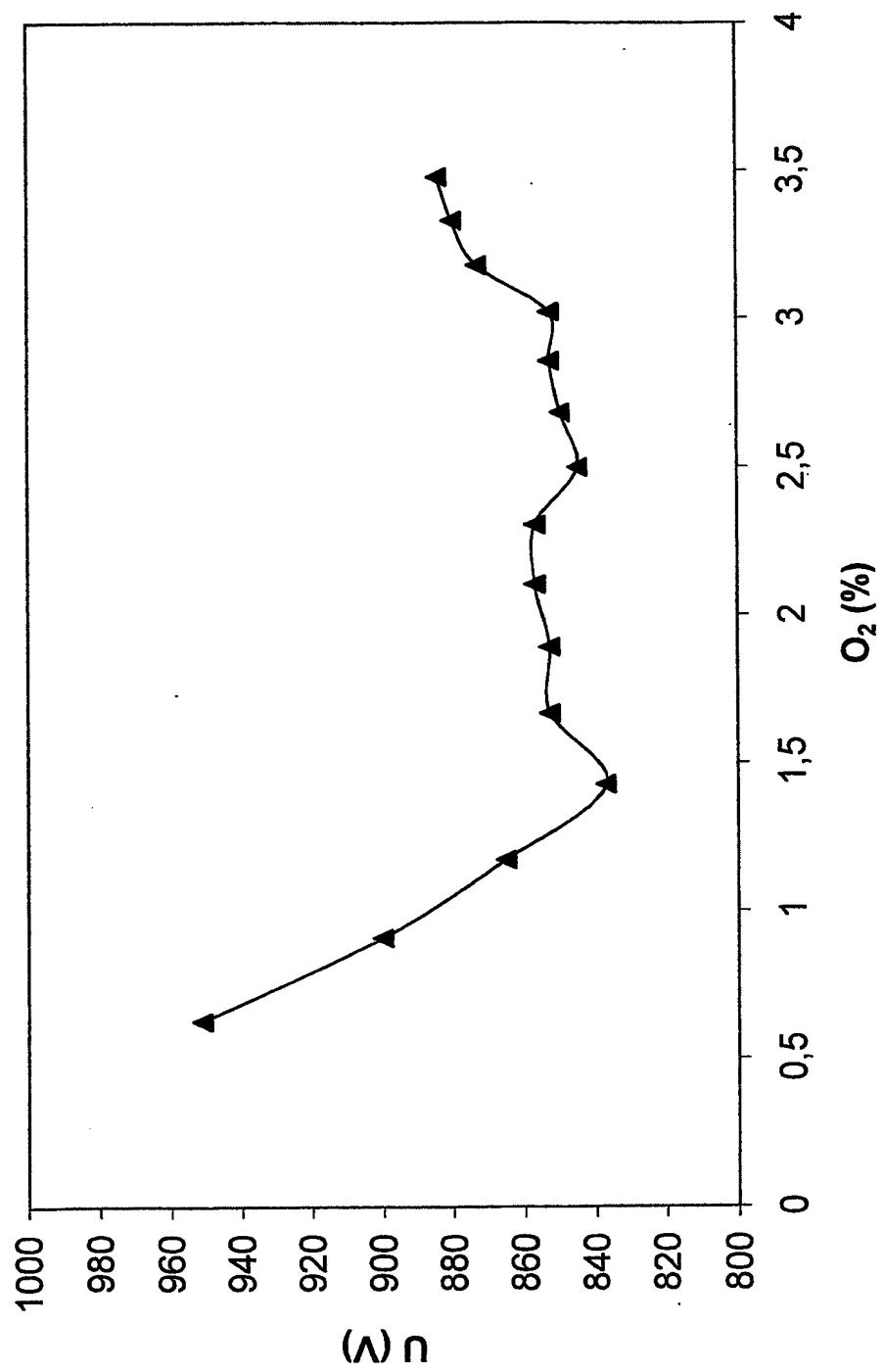
l'oxyde est un matériau électroactif à coloration cathodique, notamment choisi parmi Mo, W, Re, Sn, In, Bi, ou un mélange de ces éléments, ladite couche étant obtenue à partir d'une cible selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 9 à 10.

5       **20.** Dispositif électrochimique comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche électrochimiquement active susceptibles d'insérer réversiblement et simultanément des ions du type  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $OH^-$ , et des électrons, **caractérisé en ce que** ladite couche électrochimiquement active est à base d'oxyde de nickel, ladite 10 couche étant alliée à un élément minoritaire choisi parmi les éléments appartenant à la première colonne du tableau périodique, notamment choisi parmi H, Li, K, Na ou un mélange de ces éléments, ladite couche étant obtenue à partir d'une cible selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 11 à 12.

15       **21.** Dispositif électrochimique comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche électrochimiquement active susceptibles d'insérer réversiblement et simultanément des ions du type  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $OH^-$ , et des électrons, **caractérisé en ce que** ladite couche électrochimiquement active est un métal ou un alcalino-terreux ou un semi-conducteur, dont l'oxyde hydraté ou hydroxylé est conducteur 20 protonique, notamment choisi parmi Ta, Zn, Zr, Al, Si, Sb, U, Be, Mg, Ca, V, Y ou un mélange de ces éléments, ladite couche étant obtenue à partir d'une cible selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 13 à 14.

25       **22.** Utilisation du dispositif électrochimique selon l'une quelconque des revendications 17 à 21 pour faire partie de vitrages electrochromes, notamment pour bâtiment ou moyens de locomotion du type train, avion, voiture, pour faire partie d'écrans de visualisation, ou pour faire partie de miroirs électrochromes.





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C23C14/34 G02F1/15

C04B35/00

C23C14/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C G02F C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, IBM-TDB, INSPEC, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 107 019 A (TAKAO HIROSHI ET AL) 15 August 1978 (1978-08-15) column 4, line 37-49 column 8, line 23-30 ---	1-3,15
X	US 5 981 092 A (ARAI MICHIO ET AL) 9 November 1999 (1999-11-09) column 3, line 25-30 column 3, line 64 -column 4, line 42 column 13, line 48-50 ---	1,3-6
Y		7-14,16
X	FR 2 793 888 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 24 November 2000 (2000-11-24) the whole document ---	17-22
Y		7-14,16
A		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 June 2003

Date of mailing of the international search report

12/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Castagné, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00340

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 004 (P-986), 9 January 1990 (1990-01-09) & JP 01 256036 A (TOSHIBA CORP), 12 October 1989 (1989-10-12) abstract ----	1,15
A	WEN S-J ET AL: "Analysis of durability in lithium nickel oxide electrochromic materials and devices" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 56, no. 3-4, January 1999 (1999-01), pages 299-307, XP004154416 ISSN: 0927-0248 abstract ----	11,12,16
A	RUBIN M ET AL: "Electrochromic lithium nickel oxide by pulsed laser deposition and sputtering" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS; ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 54, no. 1-4, July 1998 (1998-07), pages 59-66, XP004148874 ISSN: 0927-0248 the whole document -----	11,12,16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR00340

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4107019	A	15-08-1978	JP 1122955 C JP 53048594 A JP 56017019 B DE 2746381 A1 GB 1588176 A	12-11-1982 02-05-1978 20-04-1981 20-04-1978 15-04-1981
US 5981092	A	09-11-1999	JP 9260062 A JP 9260063 A	03-10-1997 03-10-1997
FR 2793888	A	24-11-2000	FR 2793888 A1 EP 1109945 A1 WO 0071777 A1 JP 2003500534 T US 2003031928 A1	24-11-2000 27-06-2001 30-11-2000 07-01-2003 13-02-2003
JP 01256036	A	12-10-1989	JP 2656296 B2 US 4961979 A	24-09-1997 09-10-1990

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR/00340

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C23C14/34 G02F1/15 C04B35/00 C23C14/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C23C G02F C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, IBM-TDB, INSPEC, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 107 019 A (TAKAO HIROSHI ET AL) 15 août 1978 (1978-08-15) colonne 4, ligne 37-49 colonne 8, ligne 23-30 ---	1-3,15
X	US 5 981 092 A (ARAI MICHIO ET AL) 9 novembre 1999 (1999-11-09) colonne 3, ligne 25-30 colonne 3, ligne 64 -colonne 4, ligne 42 colonne 13, ligne 48-50 ---	1,3-6
Y	FR 2 793 888 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 24 novembre 2000 (2000-11-24) le document en entier ---	7-14,16
X	FR 2 793 888 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 24 novembre 2000 (2000-11-24) le document en entier ---	17-22
Y	FR 2 793 888 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 24 novembre 2000 (2000-11-24) le document en entier ---	7-14,16
A	---	-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

4 juin 2003

12/06/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Castagné, C

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00340

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 004 (P-986), 9 janvier 1990 (1990-01-09) & JP 01 256036 A (TOSHIBA CORP), 12 octobre 1989 (1989-10-12) abrégé ---	1,15
A	WEN S-J ET AL: "Analysis of durability in lithium nickel oxide electrochromic materials and devices" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 56, no. 3-4, janvier 1999 (1999-01), pages 299-307, XP004154416 ISSN: 0927-0248 abrégé ---	11,12,16
A	RUBIN M ET AL: "Electrochromic lithium nickel oxide by pulsed laser deposition and sputtering" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 54, no. 1-4, juillet 1998 (1998-07), pages 59-66, XP004148874 ISSN: 0927-0248 le document en entier ---	11,12,16

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00340

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4107019	A 15-08-1978	JP	1122955 C	12-11-1982
		JP	53048594 A	02-05-1978
		JP	56017019 B	20-04-1981
		DE	2746381 A1	20-04-1978
		GB	1588176 A	15-04-1981
US 5981092	A 09-11-1999	JP	9260062 A	03-10-1997
		JP	9260063 A	03-10-1997
FR 2793888	A 24-11-2000	FR	2793888 A1	24-11-2000
		EP	1109945 A1	27-06-2001
		WO	0071777 A1	30-11-2000
		JP	2003500534 T	07-01-2003
		US	2003031928 A1	13-02-2003
JP 01256036	A 12-10-1989	JP	2656296 B2	24-09-1997
		US	4961979 A	09-10-1990